

تهیه نانوسلولز اصلاح شده با 5-Br-PADAP جهت پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های کبالت در نمونه آب های طبیعی

سکینه گنجی جویباری^۱

علی میرابی^{۲*}

a.mirabi@qaemiau.ac.ir

علی شکوهی راد^۳

تاریخ پذیرش: ۹۷/۶/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: جداسازی و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های کبالت در نمونه های حقیقی به جهت سمیت آن، برای انسان اهمیت زیادی دارد که در تحقیق حاضر از نانو سلولز اصلاح شده به عنوان جاذب استفاده شده است. نانو سلولز به روش هیدرولیز اسیدی سنتز و با ۲- (۵- برم - ۲- پیریدیل آزو) - ۵- (دی اتیل آمینو) فنل (5- Br-PADAP) اصلاح شد. به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) اندازه نانو فیبرهای سلولزی تعیین شد. بعد از اصلاح نانو جاذب با 5-Br-PADAP، از نانوکامپوزیت اصلاح شده آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) صورت گرفت و همچنین برای تعیین مقدار سطح قبل و بعد از اصلاح جاذب از تکنیک BET استفاده شد. در کار حاضر هدف اصلاح سطح نانو سلولز با لیگاند 5-Br-PADAP جهت استفاده از آنها برای استخراج و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون های کبالت قبل از اندازه گیری آن توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله ای در نمونه های حقیقی می باشد.

روش بررسی: حجم معینی از یون کبالت را داخل لوله آزمایش حاوی نانو جاذب اصلاح شده ریخته و به آن محلول بافر با pH=۹ اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه درون شیکر و سپس سانتریفیوژ قرار داده و در مرحله بعد محلول رویی را دور ریخته و ۱ میلی لیتر HCl جهت بازیابی یون کبالت افزوده و ۱۰ دقیقه داخل شیکر و سپس سانتریفیوژ قرار داده و جذب محلول رویی توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که نانو سلولز اصلاح شده، برای اندازه گیری یون کبالت در غلظت های پایین بسیار حساس و گرینش پذیر عمل می کند و تحت تاثیر پارامتر های مختلفی مانند pH، مقدار جاذب، زمان استخراج و نوع حلال شوینده قرار می گیرد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران.

۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران.* (مسوول مکاتبات).

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه مهندسی شیمی، قائم شهر، ایران.

یافته ها: منحنی کالیبراسیون در گستره ۵۰۰-۱۰ نانو گرم بر میلی لیتر خطی بود و حد تشخیص روش ۴/۳ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی (RSD) روش ۱/۸٪ به دست آمد. همچنین دارای فاکتور پیش تغلیظ و غنی سازی بالا می باشد.

بحث و نتیجه گیری: روش پیشنهادی جهت اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های کبالت با روش افزایش استاندارد در نمونه آب های طبیعی نظیر آب دریا، رودخانه، آب چاه ، آبدان و آب شهری توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی با نتایج رضایت بخش مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: استخراج، پیش تغلیظ، نانو سلولز، اندازه گیری کبالت.

Preparation of Modified Nanocellulose with 5-Br-PADAP for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Cobalt Ions in Natural Water Samples

Sekyneh Ganji Jouybari¹

Ali Mirabi^{2*}

a.mirabi@qaemiau.ac.ir

Ali Shokuhi Rad³

Admission Date: September 5, 2018

Date Received: February 3, 2018

Abstract

Background and Objective: Separation and determination of trace amounts of cobalt ions in real samples due to their toxicity to humans is very important. In the present study, a nanocellulose was synthesized by the acid hydrolysis and then modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol (5-Br-PADAP). The size of cellulose nanofibers was determined using transmission electron microscope (TEM). After modification of the nano-sorbent with the 5-Br-PADAP, the thermogravimetric analysis (TGA) of the modified nanocomposite was carried out, and the BET technique was used to determine the surface area of the nano-sorbent before and after modification. In the present work, the aim is to modify the surface of nanocellulose with ligand of 5-Br-PADAP to use them to extraction and pre-concentration of trace amounts of cobalt ions before determination it by flame atomic absorption spectroscopy in real samples.

Material and Methodology: Certain volume of cobalt ion into the test tube containing the modified nanosorbent was Poured and buffer solution with pH = 9 was added and place it in a shaker and finally centrifuged for 15 minutes and then discard the top solution and 1 mL HCl was added to recover cobalt ions and placed in a shaker for 10 minutes and then centrifuged, and the absorption of the supernatant was determined by FAAS. The results showed that the modified nanocellulose is very sensitive and selective towards the determination of cobalt ions which could be affected by several parameters such as pH, adsorbent amount, sample volume, extraction time, and type of elution.

Findings: The calibration curve is linear in the range of 10-500 ng/mL, and the detection limit and the relative standard deviation (RSD) are calculated to be 4.3 ng/mL and 1.8 %, respectively, that result in a high preconcentration and enrichment factor.

Discussion and Conclusions: By using the flame atomic absorption spectrometry and applying the standard addition method, the proposed method was used to determination of the trace amounts of

1- M.Sc. Student., Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.* (Corresponding Author)

3- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

cobalt ions in the natural water samples such as seawater, river water, well water, lake water and tap water, with satisfactory results.

Keywords: Extraction, Preconcentration, Nanocellulose, Determination of Cobalt.

مقدمه

(FAAS)^۱ به دلیل سادگی و هزینه کمتری که دارد مهم است. با توجه به ناچیز بودن یون کبالت در نمونه های حقیقی از روش های متعددی به منظور جداسازی و پیش تغلیظ کبالت استفاده شده که از جمله می توان از روش های استخراج مایع-مایع (LLE)^۲ (۹ و ۱۰)، استخراج نقطه ابری (CPE)^۳ (۱۱) و میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)^۴ (۱۳)، استخراج مایع-مایع همگن (HLLE)^۵ (۱۴)، میکرو استخراج قطره ای تنها (SDME)^۶ (۱۵) و استخراج فاز جامد (SPE)^۷ (۱۶-۱۹) نام برد. از میان این روش ها، استخراج فاز جامد به علت مصرف کم حلال آلی، سادگی، سرعت بالا و فاکتور تغلیظ مناسب از توجه بیشتری برخوردار است (۲۰ و ۲۱). بر این اساس انواع جاذب ها با کاربردهای گوناگون تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفته اند. امروزه توجه و تمرکز زیادی از طرف محققان نسبت به نانو ذرات و کاربردهای آنها معطوف شده است که یکی از جنبه های آن کاربرد نانو ذرات در جداسازی و پیش تغلیظ می باشد. به دلیل سطح مؤثر بالای نانو ذرات این مواد قابلیت فوق العاده ای را در این زمینه دارا می باشند و بر این اساس امکان جداسازی با استفاده از مقادیر خیلی کم از نانو جاذب امکان پذیر است (۲۲ و ۲۳)، که در روش پیشنهادی، نانو سلولز اصلاح شده با لیگاند انتخاب شد. در تحقیق حاضر هدف اصلاح سطح نانو سلولز با لیگاند 5-Br-PADAP جهت استفاده از آن برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون-های کبالت قبل از اندازه گیری آن توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله ای در نمونه آب های طبیعی می باشد.

امروزه توجه خیلی زیادی به آلودگی فلزات سنگین نظیر کبالت شده است. از طرف دیگر مقادیر کم کبالت برای بدن انسان اهمیت زیادی دارد، زیرا جزء اصلی ویتامین B₁₂ می باشد و مورد نیاز برای تولید گلوبول های قرمز و پیشگیری از کم خونی است (۱ و ۲). کبالت به طور گسترده در محیط های مختلف وجود دارد و با تنفس هوا، آشامیدن آب و خوردن غذاهایی که حاوی کبالت هستند، مقداری کبالت وارد بدن انسان می شود. ذرات کبالت به خاک یا ذرات رسوبی متصل می شوند و ممکن است که گیاهان و جانوران مقدار زیادی کبالت دریافت کنند، و به همین ترتیب مقدار زیادی کبالت در بدن آنها ذخیره شود. برای برطرف کردن عارضه کم خونی در زنان باردار از کبالت استفاده می شود، زیرا کبالت تولید سلولهای خونی را تحریک می کند (۳). از طرفی مقدار زیاد کبالت برای بدن انسان مضر است. اگر مقدار کبالت در هوای تنفسی از حد مجاز بیشتر باشد، بر اثر تنفس، مشکلات تنفسی مانند آسم و التهاب ریه ها و خس خس کردن سینه ایجاد می شود. مصرف غلظت بالای کبالت سبب استفراغ و تهوع، مشکلات بینایی، مشکلات قلبی و آسیب به تیروئید می شود. حیوانات می توانند به طور طبیعی B₁₂ بسازند، اما بدن انسان قادر به چنین کاری نیست. انسان این ماده حیاتی را از غذاهایی چون ماهی آزاد و تخم مرغ می-گیرد، یا از باکتری هایی که در دستگاه گوارش زندگی می کنند به دست می آورد. هر شخص به ۱/۵ میکرو گرم کبالت در روز نیاز دارد که بدن می تواند به اندازه دو سال این عنصر را ذخیره کند. وجود ۰/۱۳ تا ۰/۳۰ قسمت در میلیون کبالت در خاک برای سلامتی حیوانات علف خوار مفید است (۴).

برای اندازه گیری کبالت، برخی از دستگاه ها مانند طیف سنجی فلورسانس اشعه X ، اسپکتروفتومتری ، تحلیل فعال سازی نوترون (۸-۵) و طیف سنجی جذب اتمی به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است، که از بین این روش های اندازه گیری طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

- 1- Flame atomic absorption spectrometry
- 2- liquid-liquid extraction
- 3- cloud point extraction
- 4- dispersive liquid-liquid microextraction
- 5- homogeneous liquid-liquid extraction
- 6- single drop microextraction
- 7- solid phase extraction

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شده است. به منظور اندازه گیری pH محلول ها، از دستگاه PH متر ساخت شرکت JENWAY مدل ۳۵۱۰ و جهت ته نشینی نانو جاذب از یک سانتریفیوژ ساخت شرکت KOKUSAN مدل H-11n استفاده گردید. برای اندازه گیری جذب یون کبالت، از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای ساخت شرکت Thermo مدل M SERIES، برای تعیین دقیق اندازه نانو ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت کشور آلمان، (HF2000, Hitachi High-(Technologies Europe Gmb H, Krefeld Quantachrome, Chem BET 300) BET آنالیز (TPR/TPD) ساخت کشور آمریکا، جهت همگن سازی مخلوط از دستگاه اولتراسونیک (Omni Ruptor 250 W) و جهت تعیین تثبیت لیگاند روی سطح نانوسلولز از تکنیک آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) ساخت شرکت Bahar مدل ۵۰۳ استفاده شده است.

۲-۲- روش تهیه نانوسلولز

نانوالیاف سلولزی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند، توسط هیدرولیز اسیدی تشکیل شده اند [۲۴-۲۶]. به طور خلاصه، ۰/۲ گرم خمیر آلفا سلولز و ۱۰۰ میلی لیتر ۲/۵ HBr مولار مخلوط و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در همگن ساز اولتراسونیک قرار گرفت. سپس مخلوط

چند مرتبه با آب مقطر شستشو داده تا این که pH آن به ۵ برسد و در هر مرحله، محلول شستشو توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا شد. در انتها رسوب حاوی نانو الیاف سلولزی در آن قرار داده تا خشک شد.

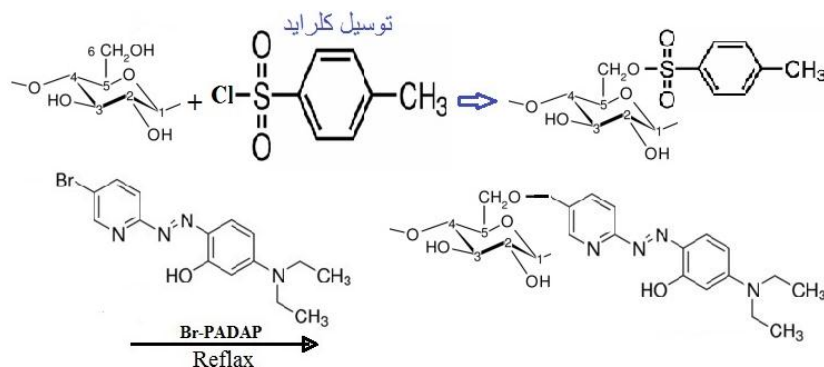
۲-۳- روش تهیه نانوسلولز اصلاح شده با 5-Br-PADAP

۲-۳-۱- توسیل دار کردن نانوسلولز

۳ گرم نانوسلولز، ۵/۴ گرم توسیل کلراید و ۶۰ میلی لیتر پیریدین تهیه شد. حمام یخ را آماده و به دمای ۱۰ درجه سانتی گراد رسانده، سپس بالن را در حمام یخ گذاشته و مواد یاد شده به آن اضافه تا مخلوط شوند. سپس بالن حاوی مخلوط واکنش در دمای اتاق بر روی استیرر به مدت ۴۸ ساعت گذاشته شد تا کاملاً مخلوط شوند. در مرحله بعد ۱۰۰ mL اتانول به مخلوط واکنش اضافه شد تا رسوب دهد، سپس آن را صاف کرده و با ۵۰ میلی لیتر اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. رسوب باقی مانده در کاغذ صافی را جدا کرده و به مدت ۲ تا ۳ روز در آن خلا قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۳-۲- لیگاند دار کردن نانوسلولز توسیل دار شده

۰/۶ گرم از نانوسلولز توسیل دار شده با ۰/۶ گرم لیگاند و ۱۰ استونیتریل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس گذاشته شد، سپس مخلوط واکنش صاف شده و در شرایط دیالیز به مدت ۳ روز قرار گرفت. بعد از آن رسوب داخل شیشه ریخته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ هفته قرار داده شد تا خشک شود. شکل ۱ فرآیند کلی تهیه آن را نشان می دهد.



شکل ۱- فرآیند کلی تهیه نانو سلولز اصلاح شده

Figure 1. The overall process of preparation of the modified nanocellulose

۲-۴- روش کلی استخراج

۱۰۰ میلی لیتر محلول از یون کبالت با غلظت ۵۰ نانو گرم بر میلی لیتر داخل لوله آزمایش حاوی ۰/۰۳ گرم نانو جاذب اصلاح شده ریخته شد و به آن ۲ mL محلول بافر با $\text{pH}=9$ اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه درون شیکر و سپس ۵ دقیقه داخل سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm قرار داده شد، سپس محلول رویی را دور ریخته و ۱ میلی لیتر HCl ۰/۲ مولار جهت بازیابی یون کبالت افزوده و ۱۰ دقیقه داخل شیکر و با قرار دادن در سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه، جذب محلول رویی توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد.

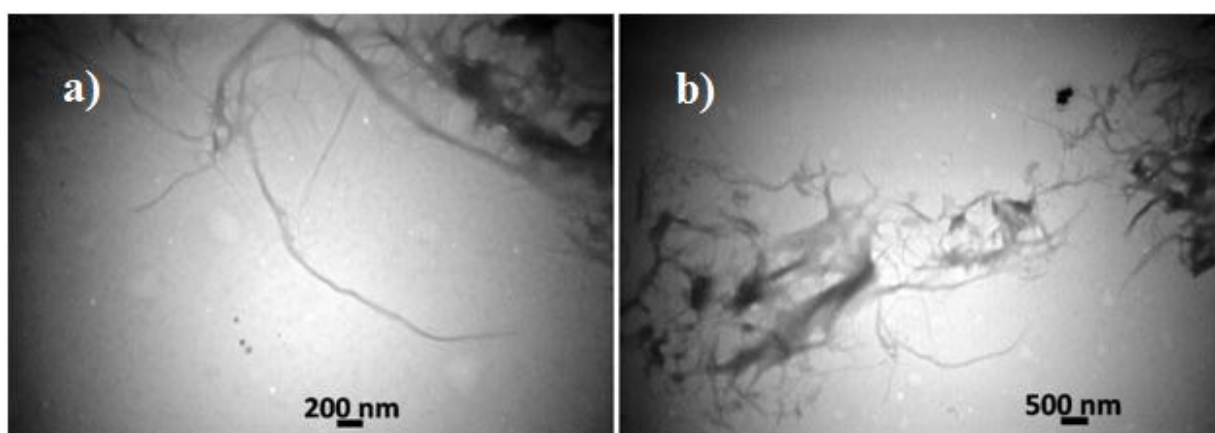
۳- یافته ها و بحث (لطفاً برای عناوین اصلی شماره

نگذارید)

۳-۱- تعیین اندازه ابعاد فیبر های نانوسلولز توسط

میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوسلولز است. همان طور که مشاهده می شود اندازه ابعاد فیبرها یا رگه های سلولز به ابعاد نانویی رسیده که پهنای این رگه ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. همچنین طول های متفاوت در حد چند میکرون دارند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو سلولز. (a) با بزرگنمایی ۸۰۰۰، (b) با بزرگنمایی ۳۱۵۰.

Figure 2. TEM image of the nanocellulose with a magnification of 8000 (a) with a magnification of 3150 (b)

۳-۲- تعیین مساحت سطح جاذب توسط تکنیک BET

به منظور تعیین سطح نانو سلولز، قبل و بعد از نشست لیگاند از تکنیک BET استفاده گردید که جدول ۱ آنالیز BET را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده نانو جاذب تهیه شده دارای سطح قابل توجهی می باشد. نتایج نشان می دهد که

نانو سلولز قبل و بعد از نشست لیگاند به ترتیب دارای مساحت سطح ۲۸۶/۵۴ و ۲۴۹/۷۳ متر مربع بر گرم (m^2/g) می باشد. کاهش سطح نانو سلولز در مرحله دوم نشانه تثبیت لیگاند روی سطح نانو سلولز است.

جدول ۱- داده های مربوط به آنالیز تعیین سطح نانو سلولز قبل و بعد از نشست لیگاند توسط تکنیک BET

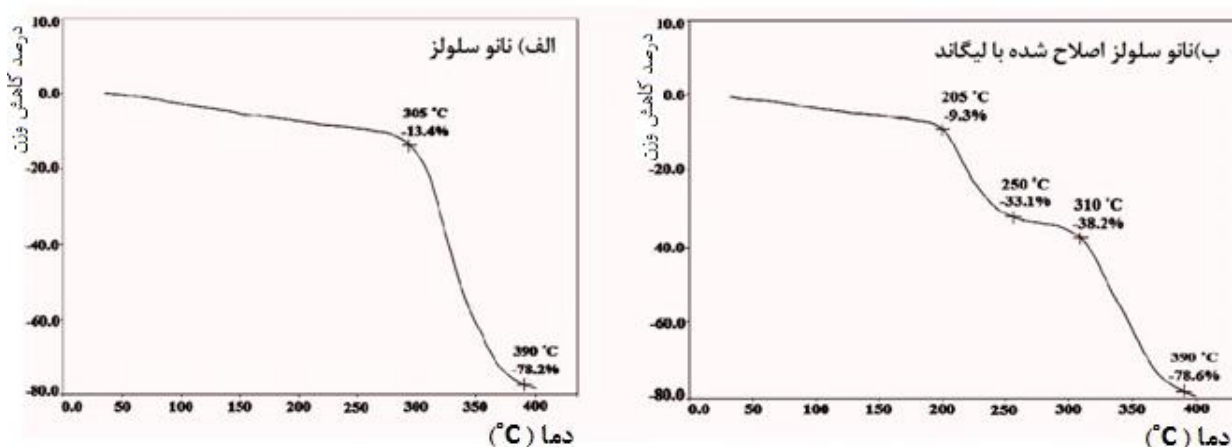
Table 1. Data related to the analysis of the Surface area of nanocellulose before and after coating with ligand by BET technique

مساحت سطح نانوسلولز بر حسب متر مربع بر گرم (m^2/g) قبل از نشست لیگاند 5-Br-PADAP	۲۸۶/۵۴
مساحت سطح نانوسلولز بر حسب متر مربع بر گرم (m^2/g) بعد از نشست لیگاند 5-Br-PADAP	۲۴۹/۷۳

۳-۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA

در ۳۹۰ °C کاهش وزنی معادل ۴/۴٪ مشاهده می شود. از این دو دیگرام میتوان نتیجه گرفت که در مرحله اول در محدوده دمایی ۲۰۵ تا ۲۵۰ °C ابتدا لیگاند خارج می شود که تقریباً ۲۳/۸٪ نانو جاذب را شامل می شود و در مرحله دوم در محدوده دمایی ۳۱۰ تا ۳۹۰ °C نانو سلولز خارج می شود. در نتیجه آنالیز TGA نشان می دهد که علاوه بر پایداری حرارتی نانو جاذب، چه مقدار لیگاند روی آن نشست است.

در شکل ۳ دیگرام آنالیز وزن سنجی حرارتی نانو سلولز تنها و نانو سلولز اصلاح شده با لیگاند 5-Br-PADAP مشاهده می شود. در شکل الف که مربوط به نانو سلولز تنهاست در محدوده دمایی ۲۹۰ تا ۳۹۰ °C کاهش وزنی معادل ۶۴/۸٪ مشاهده می شود که نشان دهنده پایداری حرارتی نانو سلولز تا دمای ۲۹۰ °C می باشد و شکل ب که مربوط به نانو سلولز اصلاح شده با لیگاند است، ابتدا در محدوده دمایی ۲۰۵ تا ۲۵۰ °C کاهش وزنی معادل ۲۳/۸٪ و سپس در محدوده دمایی ۳۱۰ تا



شکل ۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی، تغییرات درصد کاهش وزن نانو جاذب با افزایش دما (°C): الف) نانو سلولز ب) نانو سلولز اصلاح شده

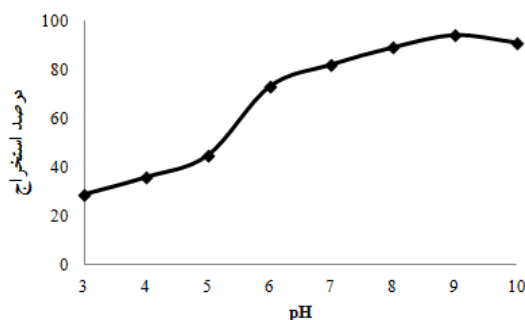
Figure 3. Thermogravimetric analysis, changes in percentage of weight loss nanosorbent with increasing temperature (°C): a) nanocellulose b) modified nanocellulose

لیگاند وجود دارد که سبب کاهش مقدار جذب می شود و در مقادیر pH بالاتر احتمال رسوب هیدروکسید کبالت وجود دارد. بنابراین pH=۹ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۴- بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج یون کبالت

۳-۴-۱- بررسی اثر pH برای استخراج یون کبالت

شکل ۴ اثر pH در استخراج یون کبالت روی سطح نانو جاذب اصلاح شده را نشان می دهد که بیشترین بازیابی در pH=۹ مشاهده می شود. در مقادیر pH پایین احتمال پروتونه شدن

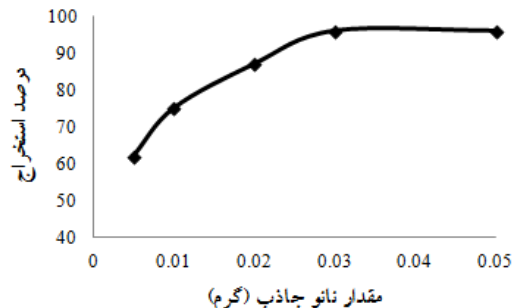


شکل ۴- نمودار بررسی تغییر pH بر استخراج یون کبالت بر سطح نانو سلولز اصلاح شده

Figure 4. Diagram of pH changes for cobalt ion extraction on the surface of modified nanocellulose

۳-۴-۲- بررسی مقدار بهینه جاذب اصلاح شده

مقدار نانو جاذب بر میزان بازیابی و استخراج کبالت تاثیر دارد. با توجه به شکل ۵ بیشترین درصد استخراج کبالت در ۰/۰۳ گرم و مقادیر بیشتر می باشد و در مقادیر کمتر جاذب، به دلیل کاهش مکان های جذب، درصد بازیابی یون کبالت کاهش می یابد. بنابراین مقدار ۰/۰۳ گرم به عنوان گرم بهینه نانو جاذب اصلاح شده برای آزمایش های بعدی انتخاب شد.

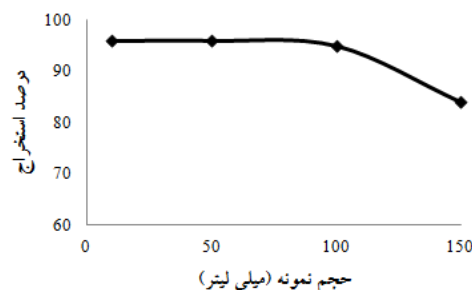


شکل ۵- نمودار بررسی تأثیر مقدار نانو جاذب اصلاح شده بر استخراج کبالت

Figure 5. Diagram of the effect of modified nanosorbent amount on cobalt extraction

۳-۴-۳- بررسی اثر حجم نمونه جهت تعیین فاکتور تغلیظ

۴ نمونه از محلول یون کبالت با گرم های یکسان و با چهار حجم متفاوت ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل ۶ نشان می دهد که افزایش حجم محلول تا ۱۰۰ میلی لیتر تأثیری بر کارایی استخراج کبالت توسط نانو جاذب ندارد. از آنجا که با افزایش حجم نمونه

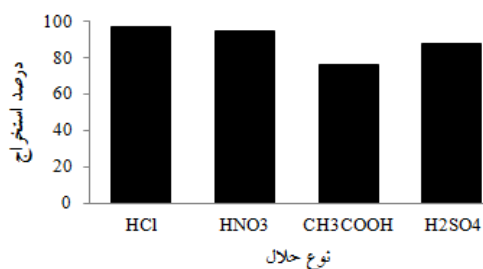


شکل ۶- نمودار بررسی اثر حجم نمونه بر استخراج یون کبالت

Figure 6. Diagram of the effect of sample volume on cobalt ion extraction

۳-۴-۴- بررسی نوع حلال بازیابی کننده

تعیین نوع حلال بازیابی کننده از مهمترین پارامتر های استخراج می باشد. در این مرحله چهار حلال هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید، استیک اسید و سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۷ نشان می دهد که هیدروکلریک اسید بیشترین بازیابی یون کبالت از سطح نانو جاذب اصلاح شده را انجام داده و به عنوان حلال بازیابی کننده انتخاب شد.



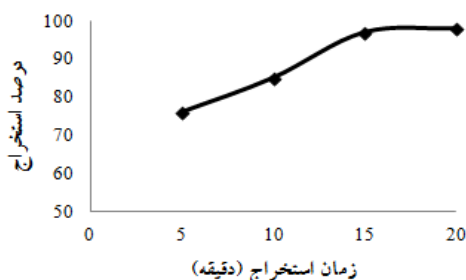
شکل ۷- نمودار بررسی نوع حلال بازیابی کننده

Figure 7. Diagram of the effect of recovery solvent type

۳-۴-۵- بررسی اثر زمان استخراج

مشاهده می شود، در زمان های کمتر از ۱۵ دقیقه کارایی استخراج کم بوده چون زمان کافی برای جذب یون کبالت نداشته و از زمان ۱۵ دقیقه به حداکثر کارایی استخراج رسیده است، بنابراین مدت ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه استخراج انتخاب شد.

زمان نقش بسیار مهمی در دستیابی به حداکثر آنالیت استخراج شده ایفا می کند. در بررسی اثر زمان جهت استخراج کبالت، ۴ محلول از یون کبالت به همراه نانو جاذب و بافر در زمان های متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه در شیکر و سپس در سانتریفیوژ قرار گرفتند. شکل ۸ تأثیر زمان های مختلف بر میزان جذب یون کبالت را نشان می دهد. همان طور که



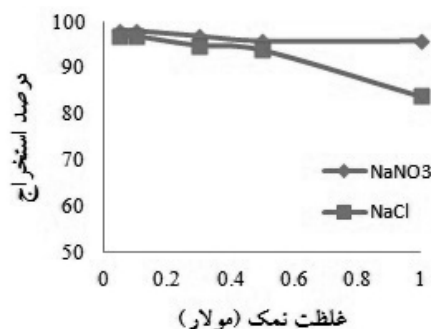
شکل ۸- نمودار بررسی تأثیر زمان استخراج یون کبالت

Figure 8. Diagram of the effect of extraction time on cobalt ion extraction

۳-۴-۶- بررسی قدرت یونی محلول

درصد استخراج یون کبالت کاهش می یابد. با توجه به این که غلظت سدیم کلرید در آب دریا کمتر از ۰/۵ مولار است می-توان نتیجه گرفت که از این روش پیشنهادی برای اندازه گیری یون کبالت در نمونه های با قدرت یونی بالا نظیر آب دریا استفاده کرد.

برای بررسی این پارامتر غلظت های مختلف از نمک های NaCl و NaNO₃ به طور جداگانه به محلول افزوده شدند. نتایج نشان داد در غلظت های متفاوت از نمک NaNO₃ (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۱ مولار) درصد استخراج یون کبالت تغییر قابل توجهی نمی کند، ولی در غلظت بالای نمک NaCl (۱ مولار) به دلیل تشکیل کمپلکس آنیونی بین کلرید و کبالت،



شکل ۹- نمودار بررسی اثر قدرت یونی محلول در استخراج یون کبالت

Figure 9. Diagram of the effect of solution ionic strength on cobalt ion extraction

۳-۴-۷- بررسی توانایی جاذب برای استفاده مجدد

بعد از مرتبه سوم، راندمان جذب کاهش یافت، زیرا در حین مراحل شویش و استفاده مجدد از آن، مقداری از جاذب هدر می رود. بنابراین از این جاذب می توان تا سه مرتبه در فرآیند جذب یون کبالت استفاده کرد.

جهت بررسی توانایی جاذب برای استفاده مجدد، جذب محلول به دست آمده از بازیابی یون کبالت طی پنج مرتبه بررسی شد. نتایج در شکل ۱۰ نشان می دهد که نانو جاذب اصلاح شده می تواند پس از بازیابی با حلال، مجدداً در فرآیند جذب کبالت به کار رود و این فرآیند تا ۳ مرحله جذب متوالی کمی است و



شکل ۱۰- بررسی توانایی جاذب برای استفاده مجدد بر استخراج یون کبالت

Figure 10. The effect of the ability of sorbent for reuse on cobalt ion extraction

۳-۴-۸- بررسی اثر گونه های مزاحم در استخراج یون کبالت

های ارائه شده هیچ مزاحمتی در اندازه گیری یون کبالت نشان نمی دهند، بنابراین از روش پیشنهادی می توان به صورت گزینش پذیر برای اندازه گیری کبالت در نمونه های با ماتریس پیچیده استفاده کرد.

با اضافه کردن غلظت مشخصی از انواع کاتیون ها و آنیون ها به محلول حاوی یون کبالت اثر یون های مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. یون مزاحم به یونی گفته می شود که باعث تغییر مشخصی بیش از ۵٪ در میزان استخراج گردد. نتایج در جدول ۲ نشان می دهد که یون های مورد بررسی در نسبت-

جدول ۲- بررسی اثر گونه های مزاحم در استخراج یون کبالت در شرایط بهینه

Table 2. Effect of the interfering species on cobalt ion extraction in optimum conditions

یون مزاحم	یون کبالت/ یون مزاحم	درصد بازیابی	یون مزاحم	یون کبالت/ یون مزاحم	درصد بازیابی
Na ⁺	۵۰۰	۹۹/۶	Cr ³⁺	۵۰	۹۶/۱
Ag ⁺	۲۰۰	۹۸/۴	Fe ²⁺	۳۰	۱۰۳/۶
Cu ²⁺	۲۰۰	۹۵/۳	Cl ⁻	۵۰۰	۹۹/۶
Mn ²⁺	۱۰۰	۹۷/۴	NO ₃ ⁻	۵۰۰	۹۸/۴
Ni ²⁺	۵۰	۹۵/۲	PO ₄ ³⁻	۳۰۰	۹۷/۵
Zn ²⁺	۵۰	۱۰۳/۸	SO ₄ ²⁻	۲۰۰	۱۰۱/۹

۳-۵- ارقام شایستگی روش

حجم حلال، ۱۰۰ و فاکتور غنی سازی از نسبت غلظت یون کبالت بعد از استخراج به غلظت یون کبالت قبل از استخراج، ۹۹ به دست آمد. در مواردی نظیر این تحقیق که درصد استخراج نزدیک به ۱۰۰ باشد، مقدار فاکتور پیش تغلیظ و فاکتور غنی سازی تقریباً با هم برابر هستند.

جدول ۳ مشخصات تجزیه ای روش پیشنهادی را نشان می-دهد. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون بین ۱۰ تا ۵۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر، حد تشخیص روش ۴/۳ نانو گرم بر میلی لیتر و ضریب همبستگی ۰/۹۹۶۵ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت ۱۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر (n=۶)، ۱/۸٪ و همچنین فاکتور پیش تغلیظ از نسبت حجم نمونه به

جدول ۳. پارامتر های تجزیه ای در اندازه گیری کبالت

Table 3. Analytical features in determination of cobalt

پارامتر	مقدار تجزیه ای
محدوده خطی (نانو گرم بر میلی لیتر)	۱۰-۵۰۰
حد تشخیص (نانو گرم بر میلی لیتر)	۴/۳
انحراف استاندارد نسبی (n=۶) (%)	۱/۸
فاکتور تغلیظ	۱۰۰
فاکتور غنی سازی	۹۹
ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون	۰/۹۹۶۵
معادله منحنی کالیبراسیون	$Y=0/2496X+0/0045$

۳-۶- مقایسه روش پیشنهادی با روش های دیگر

فاکتور پیش تغلیظ و دقت بالا و حد تشخیص مناسب برخوردار است و همچنین محدوده خطی وسیعتری دارد. البته روش ذکر شده در جدول ۴ که دستگاه مورد اندازه گیری آن اسپکترومتری جذب اتمی کوره ای است، به علت توانمندی

روش پیشنهاد شده با روش های متنوعی که اخیراً برای پیش تغلیظ و اندازه گیری یون کبالت در نمونه های آبی به کار رفته اند، مقایسه شد. ویژگی های مشخصه هر کدام از این روش ها در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه ارقام شایستگی روش پیشنهادی با روش های دیگر نشان می دهد که این روش از

بسیار بالای دستگاه است که حد تشخیص بسیار مناسبی نسبت به روش های دیگر دارد.

جدول ۴- مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش های انجام یافته

Table 4. Comparison of the proposed method with other methods reported

روش	LOD (ng/ml)	%RSD	فاکتور پیش تغلیظ	حجم نمونه (mL)	محدوده خطی (mL)	مرجع
CPE-FAAS	۵	۱/۷۱	۲۰	۱۰	۰-۲۰۰	۲۷
CPE-FAAS	۰/۲۴	۲/۱	۵۷	۵۰	۰-۱۲۰	۲۸
SPE-FAAS	۱۰	۲/۲۳	۱۰۰	۲۵۰	۱۰-۴۰۰	۲۹
CPE-FAAS	۱/۰۶	۵/۴۱	۲۸/۵	۱۲/۵	۲۵-۲۰۰	۳۰
CPE-FAAS	۷/۵	۲/۲	۱۰	۱۰	۲۰-۲۰۰	۳۱
SPE-ETAAS	۰/۰۰۴	۴/۵	۸۷	۱۱/۵	۰/۰۱-۰/۲۵	۳۲
SPE-FAAS	۴/۳	۱/۸	۱۰۰	۱۰۰	۱۰-۵۰۰	تحقیق حاضر

۳-۷- آنالیز نمونه های حقیقی

گرفت. برای بررسی صحت روش پیشنهادی از روش افزایش استاندارد استفاده شد، به طوری که به هر یک از نمونه ها مقادیر مشخصی از یون کبالت اضافه شد و نتایج به دست آمده در جدول ۵ ارائه شد.

برای بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استخراج یون کبالت در نمونه آب های طبیعی، این روش برای اندازه گیری یون کبالت در نمونه آب های طبیعی نظیر: دریای خزر، رودخانه سیاه رود، چاه، آبندان و آب شهری جویبار مورد استفاده قرار

جدول ۵- اندازه گیری یون کبالت در نمونه آب های طبیعی

Table 5. Determination of cobalt ion in natural water samples

نمونه های آبی	غلظت کبالت اضافه شده (ng/mL)	غلظت کبالت اندازه گیری شده (ng/mL)	درصد بازیابی (%)
دریای خزر	-	کمتر از حد تشخیص	-
	۵۰/۰	۴۹/۱	۹۸/۲
رود خانه سیاه رود	-	۱۹/۲	-
	۵۰/۰	۶۷/۵	۹۷/۵
چاه	-	کمتر از حد تشخیص	-
	۵۰/۰	۴۸/۶	۹۷/۲
آبندان	-	کمتر از حد تشخیص	-
	۵۰/۰	۵۰/۱	۱۰۰/۲
آب شهری جویبار	-	کمتر از حد تشخیص	-
	۵۰/۰	۴۷/۹	۹۵/۸

3. Abdolmohammad-Zadeh H., Ebrahimzadeh, E., 2010. Determination of cobalt in water samples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction methodology. *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 8, pp. 617-625.
4. Underwood, E.J. 1971. Trace element in human and animal nutrition. Academic press New York.
5. Mahdavi, H., Zirakzadeh, A., Amani, J., 2007. Modified cross-linked polyacrylamide supported palladium salts as a new heterogeneous catalyst for Heck reaction. *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 67, pp. 716-722.
6. Raugil, A., Squeza, A., Olsina, R., Luis Martinez, D., Cerutti, S., 2008. Cloud point extraction for cobalt preconcentration with on-line phase separation in a knotted reactor followed by ETAAS determination in drinking waters. *Talanta*, Vol. 76, pp. 669-673.
7. Cao, Q.E., Zhao, Y.K., Wu, S.Q., Hu, Z., Xu, Q., 2000. Study on the mechanism and applications of the fluorescence reactions among cobalt (II), H₂O₂ and two new derivatives of 8-sulfonamidoquinoline. *Talanta*, Vol. 51, pp. 615-623.
8. Mirabi, A., Shokuhi Rad, A., Abdollahi, M., 2017. Preparation of Modified MWCNT with Dithiooxamide for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Cobalt Ions in Food and Natural Water Samples. *Chemistry select*, Vol. 2, pp. 4439-4444.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این کار تحقیقاتی نشان می دهد که نانو سلولز اصلاح شده با 5-Br-PADAP، برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یون کبالت در غلظت های پایین بسیار حساس و گزینش پذیر عمل می کند. مقدار یون کبالت جذب شده توسط این نانو جاذب تحت تاثیر پارامتر های مختلفی مانند pH، مقدار جاذب، حجم نمونه، زمان استخراج و نوع حلال شوینده قرار می گیرد. همچنین میزان یون کبالت جذب شده با افزایش جاذب زیاد می شود. در این تحقیق برای آنالیز نمونه ها از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای استفاده شد. این مطلب نشان می دهد که روش ذکر شده به سادگی و با کمترین تجهیزات امکان پذیر است. روش پیشنهادی، RSD کوچکی دارد و روشی ساده، سریع و کم هزینه می باشد، همچنین دارای محدوده خطی و حد تشخیص مناسب و فاکتور پیش تغلیظ و فاکتور غنی سازی بالا می باشد. با توجه به این که روش پیشنهادی دارای حد تشخیص بسیار خوبی در حد نانو گرم بر میلی لیتر است، بنابراین می توان این روش را به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یون کبالت در نمونه آب های طبیعی به کار گرفت.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی حوزه پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر صمیمانه تشکر می نمایند.

Reference

1. Portet-Koltalo, F., Oukebdane, K., Robin, L., Dionnet F., Desbene, P.L., 2007. Quantification of volatile PAHs present at trace levels in air flow by aqueous trapping SPE and HPLC analysis with fluorimetric detection. *Talanta*, Vol. 71, pp. 1825-1833.
2. Thurman, E.M., Mills, M.S. 1998. *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice*. New York (Wiley).

- Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Separation Science and Technology, Vol. 42, pp. 3503-3515.
15. [15] Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y., 2004. Single-Drop Microextraction Combined with Low-Temperature Electrothermal Vaporization ICPMS for the Determination of Trace Be, Co, Pd, and Cd in Biological Samples. Analytical Chemistry, Vol. 76, pp. 2910-2915.
16. [16] Yamini, Y., Hosseini, M.H., Morsali, A., 2004. Solid Phase Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Zinc and Cobalt Ions in Water Samples. Microchimica Acta, Vol. 146, pp. 67-72.
17. [17] Didi, M.A., Sekkal, A.R., Villemin, D., 2001. Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 375, pp. 169-177.
18. [18] Yang, G., Fen, W., Lei, C., Xiao, W., Sun, H., 2009. Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent. Journal of Hazardous Materials, Vol. 162, pp. 44-49.
19. Azizi, P., Golshekan, M., Shariati, S., Rahchamani, J., 2015. Solid phase extraction of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} ions by a new magnetic nano-composite: excellent reactivity combined with facile extraction and determination.
9. Boukraa, Y., Barkat, D., Benabdellah, T., Tayeb, A., Kameche, M., 2006. Liquid-liquid extraction of Cu(II) , Co(II) and Ni(II) with salicylideneaniline from sulphate media. Physics and Chemistry of Liquids, Vol. 44, pp. 693-700.
10. Kantam, L.M., Roy, M., Roy, S., Sreedhar, B., Madhavendra, S.S., Choudary, B.M., De, R.L., 2007. Polyaniline supported palladium catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of bromo- and chloroarenes in water. Tetrahedron, Vol. 63, pp. 8002-8009.
11. Nascentes, C.C., Arruda, M.A.Z., 2003. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. Talanta, Vol. 61, pp. 759-768.
12. Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 31, pp. 241-293.
13. Yousefi, S.R., Ahmadi, S.J., 2011. Development a robust ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction against high concentration of salt combined with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction system for preconcentration and determination of cobalt in water and saline samples. Microchimica Acta, Vol. 172, pp. 75-82.
14. Jamali, M.R., Assadi, Y., Shemirani, F., 2007. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction and Determination of Cobalt, Copper, and Nickel in

- Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting. *Langmuir*, Vol. 17, pp. 21-27.
26. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 142, pp. 75-82.
27. Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Tzouwara-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., 2001. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry application to real samples and certified reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 16, pp. 521-526.
28. Chen, J., Chuan Teo, K., 2001. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 434, pp. 325-330.
29. Yang, G., Huang, Z., Hu, Q., Yin, J., 2002. Study on the solid phase extraction of Co(II)-QADEAB chelate with C₁₈ disk and its application to the determination of trace cobalt. *Talanta*, Vol. 58, pp. 511-515.
30. Nascentes, C.C., Arruda, M.A.Z., 2003. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*, Vol. 61, pp. 759-768.
31. Safavi, A., Abdollahi, H., Hornozzi Nezhad, M.R., Kamali, R., 2004. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 187, pp. 185-195.
20. Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Shokouhi Rad, A., 2015. Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 381, pp. 138-144.
21. Mirabi, A., Shokouhi Rad, A., Nourani, S., 2015. Application of Modified Magnetic Nanoparticles as a Sorbent for Preconcentration and Determination of Nickel Ions in Food and Environmental Water Samples, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 74, pp. 146-151.
22. Mirabi, A., Daneshgar, P., Moosavi-Movahedi, A., Rezaayat, M., Norouzi, P., Nemati, A., Farhadi, M., 2011. Sensitive determination of herbicide trifluralin on the surface of copper nanowire electrochemical sensor. *J Solid State Electrochem*, Vol. 15, pp. 1953-1961.
23. Babanezhad, E., Mirabi, A., Ghodrati, R., 2012. An Electropolymerized Pyrrole-based Coating for Stir Bar Sorptive Extraction of Btex from Water Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 30, pp. 557-562.
24. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1999. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science*, Vol. 45, pp. 258-261.
25. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., 2001. Steric Stabilization of a Cellulose

and determination using a PTFE turnings packed column and electrothermal atomic absorption spectrometry. Applications in natural waters and biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 17, pp. 1330-1334.

spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 60, pp. 2897-2901.

32. Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Stratis, J.A., 2002. preconcentration